ÜBER EINIGE

AMIDODERIVATE

DER

PHENYLESSIGSÄURE.

INAUGURAL-DISSERTATION

ZUR

ERLANGUNG DER DOCTORWUERDE

BEI

HOCHLOEBLICHER PHILOSOPHISCHER FACULTAET
ZU MARBURG

EINGEREICHT VON

OSCAR FR. STOECKENIUS

AUS HOMBERG.

MARBURG.
UNIVERSITAETS-BUCHDRUCKEREI (R. FRIEDRICH.)
1879.

Nachfolgende Arbeit wurde im Chemischen Laboratorium der Universität Marburg im Januar 1878 begonnen und im Winter-Semester 1878/79 daselbst vollendet.

An dieser Stelle sei es mir gestattet, meinem hochverehrten Lehrer Herrn Prof. Dr. **Th. Zincke** *für die freundlichen Rathschläge, die er mir bei dieser Arbeit und während meines frühern Studiums gegeben hat, meinen aufrichtigsten Dank auszusprechen.*

Oscar Fr. Stoeckenius.

Aehnlich wie die Essigsäure als Hauptrepräsentant einer ganzen Gruppe von Säuren, und zwar der einbasischen aus der Fettreihe, hingestellt werden kann, so darf wohl auch die Phenylessigsäure (Alphatoluylsäure) als das wichtigste Glied einer Reihe aromatischer Säuren angesehen werden, die durch Eintritt des Benzolrestes C_6H_5 (an Stelle eines Wasserstoff-Atoms) in die Fettsäuren entstanden sind. Bis jetzt sind dieselben verhältnismässig wenig untersucht, namentlich ist unsere Kenntnis der durch Substitution in der Seitenkette entstehenden Abkömmlinge eine sehr geringe; sie beschränkt sich auf Chlor-, Brom- und Hydroxylderivate, stickstoffhaltige Verbindungen sind von ihr bis jetzt so gut wie gar nicht dargestellt und untersucht worden.

Und doch muss gerade diese letztere Art von Derivaten das grösste Interesse für uns beanspruchen, denn vermittelst derselben würde sich ja am einfachsten der Vergleich zwischen zwei grossen Gruppen der organischen Chemie, den Amidosäuren der Fettreihe und denen der aromatischen, ziehen lassen.

Ich habe mich deshalb mit der Untersuchung dieser Amidoverbindungen, namentlich der durch Eintritt von Ammoniak- und aromatischen Amin-Resten entstehenden Säuren eingehender beschäftigt; auch ein vorläufiger Versuch mit den Aminen der Fettreihe lieferte nicht ganz ungünstige Resultate, doch mangelte es an Zeit, auch nach dieser Seite hin weiter zu arbeiten.

Bevor ich nun zur genauen Beschreibung der untersuchten Säuren übergehe, wird es nicht ganz uninteressant sein, auch viel zum bessern Verständnis derselben beitragen, wenn ich

erst kurz die typischen Darstellungsweisen und charakteristischen Eigenschaften der Amidosäuren im Allgemeinen hier beschreibe, wobei ich natürlich nur diejenigen im Auge habe, welche die Amidogruppe im Fettreste, nicht aber im Benzolkern enthalten.

In der Methan- oder Fettreihe sind Säuren dieser Art in grosser Anzahl bekannt und einige wichtigere organische Verbindungen im Thier- und Pflanzenkörper gehören dieser Gruppe an. Aus der aromatischen dagegen war bisher nur eine einzige derartige Verbindung entdeckt, das Tyrosin, das man nur aus thierischen Substanzen, wie Horn, Eiweissstoffen oder altem Käse herzustellen wusste und von dem man nur vermuthete, dass es ein Amidoderivat der Seitenkette von der Phloretin- oder Hydroparacumarsäure sein könnte. Neuerdings ist auch durch R. Fittig und Ed. Posen [1]) kurz vor Beendigung dieser Untersuchungen eine derartige aromatische Amidosäure, die Amidohydrozimmtsäure oder Phenylamidopropionsäure dargestellt und beschrieben worden, die sich auch in den wichtigeren Punkten den unsrigen ähnlich zu verhalten scheint.

Definieren lassen sich diese Amidoderivate als Säuren, bei denen an Stelle eines Wasserstoffatoms oder des alkoholischen Hydroxyls OH die NH_2 Gruppe oder Reste anderer Amine, z. B. $NHCH_3$, NHC_6H_5 ein- oder mehrmals getreten sind. Demgemäss sind auch ihre Darstellungsweisen und ihr Verhalten.

Am einfachsten erhält man sie, wenn man Ammoniak oder andere Amine auf Monobrom-, Chlor- oder Jodderivate der betreffenden Säure einwirken lässt. Die Gruppe NH_2 oder ein anderer derartiger Rest tritt dann direkt für das Halogenatom ein; es bildet sich die Amidosäure und Halogenwasserstoff, der sich jedoch mit einem zweiten Molekül Ammoniak zum betreffenden Ammoniumsalz nach folgender Gleichung z. B. verbindet

$$CH_2\begin{matrix}-Br\\-COOH\end{matrix} + 2NH_3 = CH_2\begin{matrix}-NH_2\\-COOH\end{matrix} + NH_4Br.$$

---

1) Ann. d. Chem. Bd. 195. S. 143.

Eine zweite Darstellungsweise besteht in der Einwirkung von Cyanwasserstoff und Salzsäure auf die Amidoverbindungen der Aldehyde, die sich bekanntlich direkt aus Aldehyden und Ammoniak zusammensetzen. Die Bildung der Säure geht jedoch hierbei nicht so ohne Weiteres vor sich, sondern es entsteht zuerst die Cyanamidoverbindung der Aldehyde, die dann erst durch Salzsäure in die entsprechende Säure übergeführt wird. Ausdrücken lässt sich diese doppelte Reaktion sehr leicht durch die beiden Gleichungen:

1) $CH_3.CH.NH_2.OH + CNH = CH_3.CH.NH_2.CN + H_2O$.

2) $CH_3.CH.NH_2.CN + HCl + 2H_2O = CH_3.CH.NH_2.CO_2H + NH_4Cl$.

Da diese Säuren zugleich die Amidogruppe und das Karboxyl COOH enthalten, zeigen die meisten sowohl einen basischen als auch einen säureartigen Charakter und können in Folge dessen einestheils mit Säuren, anderntheils mit Basen Salze bilden. Auch die Aether lassen sich meistens darstellen, zerfallen jedoch sehr leicht wieder in ihre Componenten. Die Amidosäuren reagieren gewöhnlich neutral, denn die NH_2 Gruppe, die entgegengesetzt den Säureamiden mit der Hauptkette sehr fest verbunden ist und weder durch Kochen mit Wasser, noch mit Alkalien abgespalten werden kann, neutralisirt in der Regel die Karboxylgruppe; doch tritt häufig der eine oder andere Charakter bei den einzelnen Körpern mehr hervor, am häufigsten der basische, weshalb auch die Salze mit Mineralsäuren die beständigsten sind.

Charakteristisch für die Amidosäuren ist ferner die leichte Bildung von Doppelsalzen, doch lassen sich hierüber weiter keine Regeln aufstellen, da häufig die eine Säure mit einem Salze eine Doppelverbindung bildet, das die nächste homologe nicht zu geben vermag.

Mit Leichtigkeit kann ferner in der Regel der Wasserstoff des Ammoniakrestes durch Säureradikale vertreten werden, indem man Säurechloranhydride auf die freie Amidosäure einwirken lässt nach folgender Gleichung:

$$CH_2\begin{matrix}-NH_2\\-COOH\end{matrix} + CH_3COCl = CH_2\begin{matrix}-NHCOCH_3\\-COOH\end{matrix} + HCl$$

Mehr Schwierigkeit schon verursacht der Eintritt eines Alkoholradikals oder Benzolrestes; man gelangt in diesem Falle nur indirekt zum Ziel, indem man auf Monohalogenderivate, von dem sich die Amidosäure herleitet, Aminbasen aus beiden Reihen einwirken lässt, wie die folgende Gleichung veranschaulicht:

$$CH_2\begin{matrix}-Br\\-COOH\end{matrix} + 2NH_2C_2H_5 = CH_2\begin{matrix}-NHC_2H_5\\-COOH.\end{matrix} + NH_4Br$$

Hauptrepräsentant der Amidosäuren aus der Fettreihe ist nun wohl unstreitig die Amidoessigsäure oder, wie sie auch sonst nach ihrer Darstellung aus thierischen Leim genannt wird, das Glycocoll, in der aromatischen muss es daher die ihr entsprechend aufgebaute Säure von der Strukturformel $C_6H_5.CH\begin{matrix}-NH_2\\-COOH\end{matrix}$ sein, die wir die Phenylamidoessigsäure oder das Phenylglycocoll nennen wollen und die bis jetzt noch nicht dargestellt, noch nicht untersucht worden ist. Zwar ist schon seit einiger Zeit eine Säure obigen Namens bekannt und beschrieben worden, aber sie leitet sich von der Essigsäure direkt ab und hat das Phenylradikal im Ammoniakrest. Entsprechend ihrer Formel $CH_2\begin{matrix}-NH.C_6H_5\\-COOH\end{matrix}$ würde sie deshalb wohl besser als Anilidoessigsäure zu bezeichnen sein, da ja das Anilinradikal C_6H_5NH direkt für ein Halogenatom eingetreten ist. Dies zeigt auch ihre Darstellungsweise, wie sie von Michaelson und Lippmann[1]) beschrieben ist. Diese Chemiker liessen nämlich Anilin auf Monochloressigsäure einwirken und erhielten so eine Säure, die ganz andere Eigenschaften zeigt, als wir es bei der Phenylamidoessigsäure, deren Phenylradikal ja auch ganz anders gruppirt ist, finden werden. Jene bildet kleine, undeutlich ausgebildete, weisse Krystalle, die in Wasser leicht, in Aether schwer löslich sind, sie reagirt sauer und lässt mit Metalloxyden charakteristische Metallsalze entstehen.

1) Jahresber. f. Chem. Bd. 18. S. 352.

Das Phenylglycocoll dagegen leitet sich von der Phenylessigsäure, auch Alphatoluylsäure genannt, $C_6H_5.CH_2.COOH$ ab, deren Darstellungsreihen und Eigenschaften von Cannizaro [1]) beschrieben und von der, wie schon oben erwähnt, nur wenige Derivate der Seitenkette bekannt sind, mit deren Studium sich Radziszewski und Glaser [2]) eingehender beschäftigt haben.

Bei meinen Untersuchungen über die Amidosäuren habe ich speciell die eben erwähnte Phenylamidoessigsäure, sowie die entsprechenden Anilin- und Toluidin-Säuren berücksichtigt, welche wir Phenylamido-, Anilido-, ortho- und paratoluidoessigsäure nennen wollen. Ich habe diese Verbindungen durch Einwirkung von Ammoniak resp. der betreffenden Aminbasen in wässeriger oder alkoholischer Lösung auf Bromalphatoluylsäure dargestellt, wobei als Hauptprodukt das gesuchte Substitutionsderivat, nebenher jedoch bei allen noch Mandelsäure gefunden wurde, wie dies genau bei der Amidosäure untersucht und angegeben ist.

Die Amidosäure, eine primäre Aminsäure, entspricht nicht ganz den von vornherein gehegten Erwartungen, da sie in vielen Beziehungen von dem analogen Derivat der Fettsäure, dem Glycocoll, abweicht. Während letztere als Säure und Base auftritt, Aether, Salze mit Basen, Doppelsalze leicht bildet, ist erstere eine schwache Base, eine noch schwächere Säure, so dass der basische Charakter ganz deutlich durchleuchtet. Deshalb sind Säuresalze ziemlich leicht herzustellen, die mit Basen dagegen existiren nur in Lösung d. h. im Ueberschuss der Base, in reinem Zustande sind sie auf keine Weise erhalten worden. Ebensowenig gelang die Darstellung des Chloranhydrids oder die Einfügung von Säureradikalen in die NH_2 Gruppe.

Deutlicher tritt der Amidosäurecharakter bei den drei folgenden Verbindungen, der Anilido-, Ortho- und Paratoluido-

---

1) Jahresber. f. Chem. Bd. I. S. 622.

2) Ber. der deutsch. chem. Ges. 1869. S. 207. Zeitschr. für Chem. 1869. S. 356. Jahresber. f. Chem. B. XXI. S. 560, B. XXII. S. 570.

essigsäure entgegen, die sich dann auch untereinander entsprechend ihrer Struktur ziemlich analog verhalten. Der basische Charakter der vorigen ist nämlich hier durch Ersetzung eines Wasserstoffatoms in NH_2 durch das Phenyl- oder Toluylradikal stark abgeschwächt, die Säurenatur waltet vor, in Folge dessen reagiren sie schwach sauer, bilden wohl auch Salze mit Säuren, doch sind die mit Basen schon beständiger und charakteristischer. Die Aether zu erhalten, gelang mit Hülfe des Silbersalzes nicht, desto besser jedoch durch Einleiten von trockenem Chlorwasserstoffgas in die alkoholische Lösung der freien Säure. Auch das Chloranhydrid scheint sich hier sehr leicht zu bilden, wenigstens gaben vorläufige Versuche nicht ungünstige Resultate.

Darstellung der Phenylbromessigsäure.

Als Ausgangsprodukt für die Darstellung der verschiedenen Amidoderivate benutzte ich, wie schon oben erwähnt, die Phenylbromessigsäure, die ich mir in grössern Mengen auf die von Radziszewski [1]) beschriebene Weise herstellte.

Da es wohl nicht ganz uninteressant und unwichtig ist, einige Daten über die dabei angewandten Mengenverhältnisse und die erzielte Ausbeute der verschiedenen von mir dargestellten Körper zu erfahren, so will ich in Folgendem kurz darüber Bericht erstatten.

Ungefähr 1500 Gramm Toluol wurden zum Kochen erhitzt und in die Dämpfe drei bis fünf Stunden lang ein langsamer Strom trockenen Chlorgases geleitet. Darauf wurde die bis 160° übergehende Flüssigkeit abdestillirt und derselben Operation noch mehrmals unterworfen, bis zuletzt nur noch wenig unangegriffenes Toluol übrig war.

Das zwischen 170 und 180° C übergegangene Destillat wurde nun mit der doppelten Menge absoluten Alkohols übergossen und mit etwas mehr, als die berechnete Menge reinen, geschmolzenen und gepulverten Cyankaliums am aufrechten

1) Zeitschr. f. Chem. 1869. S. 356. Jahresber. f. Chem. B. XXI. S. 560.

Kühler zwei bis drei Tage lang gekocht, der Alkohol darauf grösstentheils abdestillirt, und der Rückstand in viel Wasser gegossen. Das sich hierdurch abscheidende ölige Produkt wurde dann durch Destillation gereinigt, und so von je 100 Gewichtstheilen des angewendeten Chlorids 60 Theile nicht völlig reines Cyanid erhalten.

Sämmtliches Cyanid wurde nun durch rohe concentrirte Salzsäure in Phenylessigsäure verwandelt, und zu dem Zweck je 100 Gramm desselben mit überschüssiger Salzsäure mehrere Stunden lang im Sandbade am Rückflusskühler gekocht. Um das hierbei auftretende lästige Stossen der Flüssigkeit zu verhindern, zeigten sich einige Messerspitzen voll gepulverten Talks, die hinzugethan wurden, als das praktischste, hineingeworfene Platindrähte waren ohne jeden Erfolg geblieben. Aus der flüssigen Masse schied sich beim Erkalten die Säure als weisser Kuchen ab, die zur vollständigen Reinigung nochmals destillirt wurde. So bekam ich eine dem angewandten Benzylcyanid dem Gewichte nach gleiche Menge wachsartiger, schön weisser Alphatoluylsäure.

Zur Bromirung derselben erhitzte ich dann je 100 Gramm von ihr in einem Oelbad auf 150° C und liess sehr langsam, nur tropfenweise, eine die theoretische nur wenig übersteigende Menge Brom zufliessen. Erkaltet erstarrte die gebromte Säure zu einem braunen Kuchen, der durch mehrmaliges Pressen mittelst Fliesspapier von den anhängenden, flüssigen Nebenprodukten grösstentheils befreit, dann aus gewöhnlichem, zuletzt aus gereinigtem Schwefelkohlenstoff umkrystallisirt wurde. Das so erhaltene Produkt bildete fast wasserhelle, nur wenig ins Gelbliche spielende Krystalle, wie sie von Radziszewski beschrieben sind.

I. Phenylamidoessigsäure.

$$C_6H_5 . CH \begin{matrix} -NH_2 \\ -COOH \end{matrix} .$$

Das Verfahren, nach welchem ich die Darstellungsweise der Phenylamidoessigsäure einzurichten hatte, musste natürlich im Allgemeinen dem bei Darstellung der Amidosäuren gebräuch-

lichen gleichen, im Besondern dem der analog aufgebauten Amidoessigsäure und war also im grossen Ganzen mir von vornherein gegeben. Da es aber bei allen chemischen Reaktionen von der grössten Wichtigkeit ist, die Bedingungen und die Mengenverhältnisse, unter welchen die verschiedenen Körper auf einander einwirken, genau zu kennen, und man meistens nur dann, wenn dieses bekannt, gute Resultate erzielen kann, so war auch hier, wo dieses nicht der Fall war, die Aufgabe nicht so leicht, als sie im ersten Augenblick erscheinen mag.

Von den beiden gewöhnlichsten und schon oben näher besprochenen Darstellungsweisen der Amidosäuren wurde als die einfachste die Einwirkung von Ammoniak auf die Halogenderivate der entsprechenden Säuren, also hier auf die Phenylmonobromessigsäure gewählt und zuerst mit alkoholischem Ammoniak operirt.

Die Reaktion gieng zwar hierbei ziemlich ähnlich vor sich, wie bei der später zu beschreibenden mit wässerigem Ammoniak; es traten jedoch zahlreiche gefärbte Harzprodukte auf, die wohl durch Ausziehen mit Alkohol zu entfernen waren, aber die Ausbeute doch sehr beeinträchtigten. Es wurde deshalb ganz concentrirtes, wässeriges Ammoniak mit Phenylbromessigsäure zusammengebracht und erhitzt. Da hierbei die Harze nicht auftraten, die Ausbeute auch eine beträchtlich grössere war, glaube ich diese Methode, wie sie in Folgendem etwas näher beschrieben werden soll, als die richtige empfehlen zu dürfen.

Je 10 Gramm Phenylbromessigsäure wurden mit der drei-, besser noch vierfachen Menge concentrirten, wässerigen Ammoniaks (0,900 spec. Gew.) in Röhren eingeschlossen. Schon in der Kälte trat die Reaktion ein, indem sich unter Erwärmen die ganze Masse zu einer gelblich-grünen Flüssigkeit aufzulösen begann. Um jedoch vollständige Einwirkung zu erzielen, wurden die Röhren einer Temperatur von 100—120° C. vier bis sechs Stunden lang ausgesetzt. Der Inhalt wurde nun auf dem Wasserbade zur Trockne verdampft, nochmals mit Wasser übergossen und ebenfalls wieder vollständig eingedampft; der zer-

riebene Rückstand darauf wieder mit kaltem Wasser angerührt und nach einigem Stehen die ungelöst gebliebene Phenylamidoessigsäure durch Filtration von den Waschwassern befreit.

Letztere wurden zur spätern Untersuchung vorläufig zurückgestellt.

Von 10 Gramm der angewandten gebromten Säure konnten so circa drei Grm. trockene, rohe Amidosäure gewonnen werden.

Da dieses Produkt aber natürlich noch unrein und zu einer Analyse untauglich war, wurde es in verdünnter Salzsäure gelöst und durch Zusatz von Ammoniak bis zur schwach alkalischen Reaktion wieder ausgefüllt. Nach mehrmaliger Wiederholung dieses Verfahrens und Auswaschen, bis das Filtrat mit salpetersaurem Silber nicht mehr oppalisirte, wurde die schön weisse Substanz im Liebig'schen Rohre bis zur Gewichtsconstanz getrocknet und zur Ermittlung ihrer procentischen Zusammensetzung analysirt.

Stickstoffbestimmungen.

I. 0,3186 Gr. Subst. ergaben bei 15,1° C. und 759,8 mm. Barometerstand 27,4 CC. = 10,06 N.

II. 0,2236 Gr. ergaben 0,0216 Gr. Platindoppelsalz = 9,47 N; 0,1557 Gr. met. Platin = 9,6 N.

III. 0,241 Gr. bei 17,3° C. und bei 759 mm. Bar. 19,8 CC. = 9,1 N.

IV. 0,2744 Gr. bei 18,3° C. und bei 759,7 mm. Bar. 22,6 CC. = 9,49 N.

Kohlen- und Wasserstoffbestimmungen.

V. 0,2724 Gr. Subst. erg. 0,6423 CO_2 = 64 C, 0,1643 H_2O = 6,6 H.

VI. 0,3185 Gr. Subst. » 0,736 CO_2 = 62,7 C, 0,1804 H_2O = 6,2 H.

VII. 0,1952 Gr. Subst. » 0,4576 CO_2 = 63,8 C, 0,1171 H_2O = 6,5 H.

Berechnet für die Formel $C_6H_5 . CH . NH_2 . COOH$		Gefunden					
		I.	II.	III.	IV.	V.	VI.	VII.
C_8 — 96 = 63,6		—	—	—	—	64.	62,7.	63,8.
H_9 — 9 = 5,9		—	—	—	—	6,6.	6,2.	6,5.
N — 14 = 9,3	10,0.	9,47. 9,6	9,1.	9,49.	—	—	—
O_2 — 32 = 21,2		—	—	—	—	—	—	—
151 = 100								

Bei Analyse II war der Stickstoff nach der Methode von Varrentrapp und Will durch Natronkalk in Ammoniak verwandelt und dann aus dem Platindoppelsalz, sowie aus dem metallischen Platin berechnet worden. Sämmtliche andere Analysen wurden mit Cu O und vorgelegter Kupferspirale ausgeführt. Bei Analyse I war die Luft durch Kohlensäure im hintern Ende der Röhre aus Magnesit entwickelt, und der Stickstoff in dem von Zulkovsky [1]) beschriebenen Apparate aufgefangen, während bei Analyse III und IV die Dumas'sche Methode angewandt worden war, jedoch mit der Abänderung [2]) im Verfahren, dass die Luft statt durch Kohlensäuregas durch Wasserstoff ausgetrieben wird.

Die Phenylamidoessigsäure, auf obige Weise dargestellt, bildet eine specifisch leichte, weisse Masse, die aus perlmutterglänzenden Blättchen oder Schuppen besteht und in höherer Temperatur ohne zu schmelzen, unter theilweiser Zersetzung sublimirt, wobei sich ein eigenthümlicher, zu Husten reizender Geruch entwickelt. Sie verhält sich dem Glycocoll nicht ganz ähnlich, da sie eine viel schwächere Säure ist, fast neutral reagirt und sich im Allgemeinen viel indifferenter zeigt. In den meisten gewöhnlichen Lösungsmitteln, wie Wasser, Alkohol, Benzol, Aether etc. ist sie wenig oder gar nicht löslich, leicht jedoch in den starken Mineralsäuren, nur schwach in Oxalsäure, fast nicht in Essigsäure; auch die Alkalien bilden für sie geeignete Lösungsmittel, nicht allein die kaustischen, sondern auch die kohlensauren, ferner Ammoniak, Barythydrat und zuletzt noch einige Salzlösungen, namentlich solche, die starke Mineralsäurereste enthalten, wie Na Cl, $NaHSO_4$ etc. etc.

---

1) Annal. d. Chem. Bd. 182.

2) Nach vielfachen Stickstoffbestimmungen, die früher schon, namentlich aber im Laufe dieser Untersuchungen von mir ausgeführt wurden, glaube ich diese Methode als die praktischste empfehlen zu dürfen. Genauer beschrieben ist die Anwendung des Wasserstoffs in Fresenius, Elementaranalyse, bei der relativen Bestimmung des Stickstoffs.

Obwohl nun zu erwarten steht und auch wohl wirklich anzunehmen ist, dass das Phenylglycocoll mit allen diesen Lösungsmitteln auch Verbindungen, Salze, resp. Doppelsalze zu bilden vermag, so ist es mir doch nur gelungen, diejenigen mit starken Mineralsäuren herzustellen. Die Alkaliensalze scheinen nur im Ueberschuss der Alkalien zu bestehen; sobald letztere entfernt werden, zerfallen sie. Fast ebenso verhält es sich mit den Doppelsalzen; bei einigen Versuchen krystallisirte auch die Amidosäure an eine Mineralsäure gebunden mit dem neutralen mineralsauren Salze neben einander aus, wie ich dies sehr deutlich beim sauren schwefelsauren Kali erkennen konnte. Nur mit Platinchlorid scheint sich ein allerdings sehr wenig beständiges Doppelsalz erhalten zu lassen, doch gelang es mir nicht, dasselbe zu einer Analyse tauglich herzustellen.

Auch die Salze mit Mineralsäuren zeigen nicht gerade gute Eigenschaften und sind auch mit Ausnahme des salzsauren nur schwer gut zu erhalten. Viele zerfallen beim Umkrystallisiren aus Wasser oder Alkohol vollständig, manche nur theilweise, indem eine Quantität des Salzes wieder unzersetzt auskrystallisirt, eine andere dagegen in freie Mineralsäure, wodurch die Lösung sauer reagirt, und freie Amidosäure zerfällt. Diese scheidet sich dann beim Auskrystallisiren des unzersetzt gebliebenen Salzes mit aus und macht eine genaue Analyse meistens so unmöglich, ein Verhalten, wie wir es namentlich bei den schwefelsauren Salzen erblicken.

Was von diesen Salzen dargestellt werden konnte und untersucht worden ist, wollen wir in den folgenden Zeilen nun beschreiben.

1) **Salzsaures Salz:** $C_6H_5.CH.NH_2.COOH.HCl$.

Zur Darstellung des salzsauren Salzes löst man die freie Säure in möglichst verdünnter Salzsäure auf, was schon in der Kälte, schneller und leichter jedoch in der Wärme vor sich geht, und stellt die filtrirte Lösung über conc. Schwefelsäure. Es krystallisirt dann nach Kurzem in schönen, wasserhellen, oft

$1^1/_2$ Millimeter grossen Krystallen, die dem orthorhombischen Systeme angehören und deutlich die Prismen-, Pyramiden- u. Basopinakoidflächen zeigen. Noch deutlicher und grösser erhielt ich diese Krystalle bei einem Versuche, das Platindoppelsalz herzustellen.

Mit wenig Wasser übergossen färbt sich das Salz weiss, während die Lösung sauer reagirt, ein Umstand, der auf Zersetzung hindeutet. Erwärmt man dann das Gemisch, so löst sich alles auf und es lässt sich beim Verdunsten das Salz wieder krystallinisch erhalten. Viel Wasser wirkt dagegen entschieden zerlegend, auch durch längeres Kochen lässt sich die Masse nicht wieder in Lösung bringen. Alkohol zeigt diese Wirkung nicht, aus ihm lässt sich das Salz leicht umkrystallisiren. Krystallwasser besitzt diese Verbindung nicht, denn längere Zeit auf 120° C. erhitzt, begann Zersetzung einzutreten, ohne dass vorher irgend welcher erheblicher Gewichtsverlust aufgetreten wäre.

Eine Salzsäure-Bestimmung durch Fällen der über conc. Schwefelsäure getrocknetem Substanz mit salpetersaurem Silber ergab von 0,5863 Gr. 0,450 Ag Cl = 19,5 H Cl.

Berechnet für obige Formel: 19,4.
Gefunden 19,5.

2) **Salpetersaures Salz:** $C_6H_5.CH.NH_2.COOH.HNO_3$.

Seine Bildung erfolgt ganz analog der des salzsauren Salzes, nämlich durch Auflösen von Amidosäure in verdünnter Salpetersäure. Ueber conc. Schwefelsäure gestellt, erhält man die Verbindung in hellen, langen prismatischen Nadeln, deren Krystallsystem nicht weiter festgestellt werden konnte. Löst man die trockenen Nadeln in Wasser auf, so krystallisirt das Salz jetzt jetzt in wasserhellen, grossen Tafeln, an denen sich zwar mehrere Flächen erkennen, aber nicht weiter bestimmen liessen.

Gegen Wasser verhält sich das salpetersaure Salz scheinbar beständiger als das salzsaure, indem sofortige Lösung in wenig oder viel Wasser eintritt und woraus es auch wieder, wenn genügend eingedampft, sich in Krystallen abscheidet. Zerlegend wirkt dagegen hier der Alkohol; der Salz zerfällt in freie Amido-

säure, die sich ihrer Unlöslichkeit in Alkohol halber ausscheidet, und in Salpetersäure, die der Alkohollösung dann saure Reaktion verleiht; auch durch längeres Kochen lässt sich die Vereinigung beider Theile nicht wieder herbeiführen.

Krystallwasser scheint auch hier nicht vorhanden zu sein; als das Salz bei 100° C. im Liebig'schen Rohre einem trocknen Luftstrom längere Zeit ausgesetzt worden war, hatte das Gewicht nur um ein Geringes abgenommen, vielleicht nur hervorgerufen durch die schon beginnende Zersetzung. Nach all' diesem Verhalten darf man auf eine dem vorigen Salze analoge Zusammensetzung schliessen und ist eine Analyse deshalb auch unterblieben.

3) **Schwefelsaures Salz:** $C_6H_5.CH.NH_2.COOH.H_2SO_4$.

Man erhält dieses Salz leicht auf die bei vorigem beschriebene Darstellungsweise. Es sind alsdann kleine, wasserhelle Blätter oder Tafeln, die gegen Lösungsmittel ganz dasselbe Verhalten zeigen, wie das salzsaure Salz. Da es auf ein Molekül Amidosäure ein Molekül Schwefelsäure enthält, muss es als das saure schwefelsaure Salz angesehen werden, wie die Schwefelsäure-Bestimmung, die durch Fällen mit Baryumchlorid ausgeführt wurde, deutlich beweist. Es wurden nämlich erhalten von

0,2337 Gr. Subst. 0,22 $BaSO_4$ = 39,3% H_2SO_4.

Für die Formel:

$C_6H_5.CH.NH_2COOH.H_2SO_4$

berechnet 39,4. Gefunden 39,3.

Um zu untersuchen, ob sich auch wohl das neutrale Salz dieser Säure erhalten lasse, wurde überschüssige Phenylamidosäure mit verdünnter Schwefelsäure längere Zeit gekocht und die ungelöst gebliebene Säure abfiltrirt. Doch auch so schieden sich aus der Lösung nach mehrtägigem Stehen über conc. Schwefelsäure dem sauren Salze ganz ähnliche Krystalle ab und eine angestellte Analyse ergab auch fast denselben Procentgehalt an Schwefelsäure. Deshalb wurde versucht durch mehrmalige Umkrystallisation aus Wasser die überschüssige Schwefelsäure zu entfernen. Nach einmaliger Umkrystallisation fand

sich nun ein Salz vor, das nicht besonders schön krystallinisch war und auch viel zu wenig Schwefelsäure enthielt. Es scheint daher, als ob sich das neutrale Salz in freiem Zustande nicht herstellen lässt, als ob ferner bei der Umkrystallisation sich das saure Salz grösstentheils in Schwefelsäure und freie Amidosäure zerlegt, die sich dann mit dem noch unverschrt gebliebenem krystallinisch ausscheidet. Es lieferten:

1) 0,493 Gr. 0,0463 $BaSO_4$ = 4% H_2SO_4.
2) 0,212 Gr. 0,0236 » = 4,2% »

während für die Formel:

$$(C_6H_5.CH.NH_2.COOH)_2.H_2SO_4$$

der Schwefelsäuregehalt sich auf 24% berechnet.

4) **Phosphorsaures Salz:** $C_6H_5.CH.NH_2.COOH.H_3PO_4$.

Auf die bekannte Weise dargestellt, krystallisirt das phosphorsaure Salz in wasserhellen Tafeln, deren Form jedoch ihrer Undeutlichkeit halber nicht genauer festzustellen war. Es ist das ganz saure Salz, welches also ein Mol. Phosphorsäure auf die gleiche Menge Amidosäure enthält In Wasser lässt es sich leicht lösen, krystallisirt aber dann mit weniger Mineralsäure aus und verhält sich also in dieser Beziehung ganz so, wie das schwefelsaure Salz.

Zur Bestimmung der Phorphorsäure wurde die durch einmalige Krystallisation erhaltene und vollständig ausgetrocknete Substanz in Wasser gelöst und durch Hinzufügen der bekannten Magnesiamixtur als phosphorsaure Ammon-Magnesia gefällt, die dann nach dem Glühen als phosphorsaure Magnesia gewogen und berechnet wurde. 0,6168 Gr. lieferten 0,3033 $Mg_2P_2O_7$ = 41,1% H_3PO_4. Die Formel $C_6H_5CH.NH_2.COOH.H_3PO_4$ verlangt dagegen 40,0%.

Der Versuch, auch das mittlere und das neutrale Salz herzustellen, scheiterte an dem Umstand, dass immer freie Amidosäure mit den Salzkrystallen sich ausscheidet. Es ist vielleicht nicht ganz uninteressant, die Resultate kurz angeführt zu sehen, die dabei gefunden wurden.

Das von der anhaftenden freien Phosphorsäure durch Pressen zwischen Fliesspapier möglichst befreite Salz wurde in wenig Wasser gelöst und nach längerem Stehen über conc. Schwefelsäure in Gestalt einer blätterartigen, wasserhellen Masse wieder erhalten. Wie sich durch einige Analysen herausstellte, war jedoch dieses schon nicht mehr ein reines phosphorsaures Salz, sondern schon ein Gemisch von freiem Phenylglycocoll und irgend einem phosphorsauren Salze; ob letzteres in saurem oder neutralem Zustande darin vorhanden war, liess sich leider nicht entscheiden.

Die Phosphorsäure-Bestimmung dieses Produktes auf die oben angegebene Weise ausgeführt, lieferte von 0,2688 Gr. 0,042 $Mg_2P_2O_7$ = 10,2% H_3PO_4. Für die Formel $(C_6H_5.CH.NH_2.COOH)_3H_3PO_4$ berechnet 17,0, gefunden 10,2.

5) **Oxalsaures Salz** [1]).

Löst man in schon ziemlich concentrirter wässeriger Oxalsäure Amidosäure durch längeres Kochen auf, so scheiden sich nach einigem Stehen über conc. Schwefelsäure eigenthümliche, warzen- oder rosettenartige, etwas gelblich gefärbte Krystalle aus. Aehnlich erhält man dieselben, wenn man mit einer unzureichenden Menge Oxalsäure mehrere Stunden lang Amidosäure am Rückflusskühler kocht und das Filtrat über conc. Schwefelsäure verdunsten lässt.

In Wasser lösen sich diese warzenartigen Körper unter anfänglicher Zersetzung, kommen aber dann mehr als einzelne Prismen oder Blätter aus der verdunstenden Lösung wieder heraus.

Alle Analysen ergaben viel über die berechnete Menge hinaus Oxalsäure, so dass man annehmen muss, dass immer

1) In den Berichten der deutschen chemischen Gesellsch. 1878. B. II. S. 2003 ist von mir für das oxalsaure Salz dieser Säure die Formel $C_6H_5.CH.NH_2COOH.C_2O_4H_2$ angegeben worden. Es geschah dieses durch einen Irrthum in der Berechnung der ersten Analyse und verweise ich deshalb zur Berichtigung auf die hier aufgeführten Oxalsäure-Bestimmungen.

freie Oxalsäure mit dem oxalsauren Phenylglycocoll sich ausscheidet.

I. 0,2821 Gr. ergaben 0,123 Ca O = 70% Oxalsäure.
II. 0,155 » » 0,0605 » = 68,2% »
III. 0,233 » » 0,1035 » = 70 » »

Die Oxalsäure wurde in sämmtlichen Analysen als oxalsaurer Kalk gefällt und durch Glühen in Ca O übergeführt. Zur Analyse I und III benutzte ich den rosettenförmigen, zur Analyse II den blätterartigen Körper, der durch Umkrystallisation der Warzen aus Wasser erhalten worden war.

Erfolglos waren meine Bemühungen, noch einige andere Verbindungen, die sich von einer Säure, speciell von einer Amidosäure erwarten lassen, herzustellen. Trotzdem will ich die Erfahrungen, die sich bei diesen Arbeiten gewinnen liessen, mit wenigen Worten in Folgendem anführen.

Benzoylchlorid und Acetylchlorid, die doch sonst immer sehr energisch auf Amidosäuren einwirken, bleiben hier ohne jeglichen Erfolg. Neben harzigen Produkten scheint sich beim Acetylchlorid nur noch das salzsaure Salz des Phenylglycocolls zu bilden, wie man nach den sich ausscheidenden Krystallen, die ganz gleich denen des genannten Salzes gestaltet sind, annehmen muss. Eine Untersuchung des gleichzeitig hiermit auftretenden Harzes, sowie eines ähnlichen Produktes, das bei der Einwirkung von Essigsäureanhydrid in der Wärme sich bildet, war wegen absolut untauglichen Zustandes derselben nicht auszuführen. Ebensowenig gelang es durch Aethyljodid das Aethylradikal in die NH_2 Gruppe einzuführen, obwohl dasselbe sowohl in der Kälte, wie in der Wärme und in zugeschmolzenen Röhren Gelegenheit zur Reaktion erhielt. Frisch gefälltes Silberoxyd scheint reducirende Wirkung auf diese Säure auszuüben, indem ganz deutlich der Geruch nach Bittermandelöl auftritt.

In noch grösserem Maasse und auf eine kaum zu erklärende Weise trat die Bildung dieses Aldehyds auf, als Phosphorpenta-

chlorid mit Amidosäure erhitzt wurde. Es entstand hierbei nicht, wie erwartet worden war, das Chloranhydrid oder wohl auch ein Chlorsubstitutionsprodukt unserer Säure, sondern eine ölige, gelbe Masse, die den charakteristischen Geruch des Bittermandelöles zeigte und nach einiger Zeit, in welcher sie in Wasser an der Luft gestanden hatte, verschwunden war. Im Wasser fand sich nun verhältnissmässig viel Benzoesäure, ein klarer Beweis, dass jenes Oel wirklich Bittermandelöl gewesen, das dann durch den Sauerstoff der Luft sich zu Benzoesäure oxydirt hat.

Von einer Amidoverbindung der aromatischen Reihe liess sich auch die Darstellung von Azo- und Diazoverbindungen erwarten, und es wurde zu diesem Zweck die Säure in Salpetersäure gelöst, eine zweite Portion in Schwefelsäure, und unter starker Abkühlung salpetrige Säure eingeleitet, bis die Flüssigkeit sich blau gefärbt hatte. Nachdem jedoch nach einiger Zeit weder mit Alkohol und Aether ein Niederschlag erhalten, noch beim Kochen mit Wasser eine Stickstoffverbindung wahrgenommen werden konnte, musste auch dieser Versuch, wenn auch nicht ganz resultatlos, doch als misslungen betrachtet werden.

Die salpetrige Säure hatte nämlich hier ganz ähnliche Wirkung ausgeübt, wie wir dieselbe in der Fettreihe immer, in der aromatischen nur als Endresultat erblicken können: die Gruppe NH_2 wird vollständig umgewandelt resp. ersetzt durch das Hydroxyl OH. Diesem Satz entsprechend trat bei allen diesen Versuchen statt des erwarteten Zwischenprodukts, einer Diazosäure, Mandelsäure auf, theilweise auch Benzoesäure [wohl nur durch Oxydation aus der Mandelsäure entstanden], die beide deutlich nachgewiesen werden konnten.

Wir dürfen deshalb wohl mit Recht den Schluss hieraus ziehen, dass sich das Phenylglycocoll der salpetrigen Säure gegenüber wie ein Amidoprodukt der Fettreihe verhält, dass es also bei der Darstellung der Azo- und Diazoverbindungen nicht darauf ankommt, ob die zu verwandelnde Amidoverbindung der aromatischen- oder der Fettreihe angehört, sondern ob die Gruppe NH_2 in einem Benzolreste oder einem Fettradikal enthalten ist.

Untersuchung der bei der Darstellung der Phenylamidoessigsäure erhaltenen Waschwasser.

Bei der Darstellung der Phenylamidoessigsäure wurde bekanntlich der Inhalt der Erhitzungsröhren zur Trockne verdampft, dann mit wenig Wasser angerührt und filtrirt. Diese Filtrate hatten sich im Laufe der Untersuchung, da mehrmals grössere Mengen unserer Säure bereitet werden mussten, zu einer solchen Menge angesammelt, dass eine genauere Untersuchung ihres Inhaltes angestellt werden konnte.

Sie wurden zu dem Zweck zur Hälfte eingedampft, worauf sich beim Erkalten ein grosser Theil krystallinisch ausschied. Durch Filtration wurden beide Theile von einander getrennt und der auf dem Filter hinterbliebene Rückstand so lange mit kaltem Wasser ausgewaschen, bis sich kein Bromammonium mehr im Waschwasser nachweisen liess. Der krystallinische Rückstand verkleinerte sich dadurch immer mehr und mehr, bis zuletzt nur noch eine gelblich weisse Masse hinterblieb, die dem Aeussern nach schmutziger Amidosäure glich, sich auch in Salzsäure leicht löste und mit Ammoniak in weissgelben blättrigen Schuppen ausgefällt wurde. Wahrscheinlich war ein Theil des Ammoniaks bei Verdampfung des Inhaltes der Röhren nicht vollständig ausgetrieben und hatte dann bei Zusatz von Wasser eine geringe Menge der Säure wieder aufgelöst; vielleicht mag auch die Bromammoniumlösung einen Theil der Säure zurückgehalten haben.

Leider war die Quantität nicht gross genug, um sie einer mehrmaligen Reinigung zu unterwerfen und so musste natürlich die von dieser rohen Substanz ausgeführte Elementaranalyse auch ein schlechtes Resultat geben. Trotzdem weichen die gefundenen Zahlen nicht allzusehr von der procentischen Zusammensetzung der reinen Säure ab:

0,355 Gr. ergaben 0,800 CO_2 = 61,4% C, 0,2076 H_2O = 6,5% H, während wie schon oben erwähnt die Formel

$C_6H_5.CH.NH_2.COOH$ 63,6 C und 5,9 H verlangt.

Das Filtrat dieser Substanz und die zuletzt erwähnten Waschwasser wurden nun vollständig verdampft, der Rückstand längere Zeit mit absolutem Alkohol gekocht und filtrirt, wodurch ein weisser, krystallinischer, pulverförmiger Körper zurückblieb, der ganz aus Bromammonium bestand. Aus dem Alkoholfiltrat, das mit Aether versetzt wurde, schied sich ein milchiger, weisser Niederschlag ab, der filtrirt, in Wasser gelöst und mit Thierkohle gekocht wurde. Nach Hinzufügen von Salzsäure im Ueberschuss wurde die Lösung mit Aether ausgezogen, derselbe dann verdampft und so eine weisse Masse erhalten, die den Schmelzpunkt 108—112° C. zeigte und mit Chromsäuremischung erhitzt nach Bittermandelöl roch. Ich glaubte daher diese Masse für Mandelsäure ansehn zu dürfen, die an Ammoniak gebunden war und deshalb mit Aether ausfallen musste.

Im Alkohol-Aether-Filtrat wurden nun Alkohol und Aether verjagt und die hinterbliebene Substanz mit Wasser angerührt und gelinde erwärmt. Das bei dieser Behandlung ungelöst gebliebene Harz wurde wegen seiner schlechten Eigenschaft und seiner geringen Menge halber nicht weiter untersucht, der andere Theil aber, der sich in Wasser gelöst hatte, mit Thierkohle gekocht, mit Salzsäure stark sauer gemacht und mit Aether ausgezogen. Auch hier hinterblieb nach Verjagung des Aethers eine weisse Masse, die sich ebenfalls durch ihren Schmelzpunkt (105—112°) und durch den Geruch [bei der Oxydation] nach Bittermandelöl als Mandelsäure zu erkennen gab.

Zur vollständigen Reinigung und bessern Erkennung wurden beide Quantitäten dieser Säure in Wasser gelöst, mit Baryumcarbonat versetzt, bis kein Aufbrausen mehr erfolgte, filtrirt und zur Verdampfung und Krystallisation über conc. Schwefelsäure gestellt. Es schied sich so das Baryumsalz in blättrigen, krustenförmigen Massen ab, die mehrmals mit Alkohol ausgewaschen, bis sie vollständig weiss waren, dann in überschüssiger Salzsäure gelöst und mit Aether ausgezogen wurden. Aus der Aetherlösung erhielt ich so zwar schöne, wasserhelle, deutlich makroskopische Krystalle, die jedoch immer noch keinen

constanten Schmelzpunkt geben wollten und deshalb nochmals der eben beschriebenen Operation unterworfen wurden. So erhielt ich tafelartige, grosse, wasserhelle Prismen, wie sie der Mandelsäure eigen sind, mit dem constanten Schmelzpunkt 115–116° C.

Fein zerrieben und getrocknet ergaben sie bei der Verbrennung mit CuO von

0,2923 Gr. 0,6728 CO_2 = 62,8% C und 0,1581 H_2O = 5,8% H.

Berechnet für die Formel

$C_6H_5.CH.OH.COOH$

C_8 — 96 = 63,2 Gefunden: 62,8

H_8 — 8 = 5,3 » 5,8.

Es geht also hier neben der oben beschriebenen Hauptreaktion noch eine zweite, eine sog. Nebenreaktion vor sich, indem sich Mandelsäure bildet, die ihre Entstehung wohl nur der Einwirkung des Wassers auf das Bromprodukt der Alphatoluylsäure verdankt, wie es folgende Gleichung ausdrückt:

$C_6H_5.CH.Br.COOH + H_2O = C_6H_5.CH.OH.COOH + HBr.$

II. Phenylanilidoessigsäure.

$$C_6H_5.CH\begin{matrix}-NH.C_6H_5\\-COOH.\end{matrix}$$

Wie schon oben erwähnt bilden sich bei der Einwirkung der aromatischen Amine, des Anilins und der verschiedenen Toluidine auf Phenylbromessigsäure neue Säuren, welche in sehr vielen Beziehungen von der eben beschriebenen Phenylamidosäure abweichen. Es zeigt sich diese Verschiedenheit hauptsächlich darin, dass sie viel stärkere Säuren als jene sind, und in Folge dessen neben den Verbindungen mit stärkern Säuren ganz charakteristische Salze mit Basen bilden; es zeigt sich ferner dieselbe in dem bessern Verhalten der freien Säure und ihrer Salze gegen die gewöhnlichen Lösungsmittel.

Bei der Darstellung der Phenylanilidoessigsäure konnte natürlich nicht gut in wässeriger Lösung gearbeitet werden; es wurde

deshalb anfangs versucht, ohne Lösungsmittel zum Ziele zu gelangen, indem Anilin und Phenylbromessigsäure in zugeschmolzenen Röhren auf 120–160° C. erhitzt wurden. Aber immer traten hierbei starkgefärbte, harzige Körper auf, die zur Reindarstellung der gesuchten Säure gar nicht zu verwenden waren. Bei einem Versuche, bei dem durch ein Versehen ein statt zweier Moleküle Anilin auf ein Molekül Phenylbromessigsäure einwirkte, entstand ein in Alkohol mit schön rother Farbe löslicher und dann grün fluorescirender Körper, der durch Fällung mit Wasser jedoch nur die bekannten Harzprodukte lieferte.

Auch bei grossem Ueberschuss des Anilins, bei dem Vierfachen der berechneten Menge, konnten die störenden Harze nie ganz vermieden werden, obwohl namentlich im letzten Falle die Quantität derselben sehr abgenommen hatte und das gesuchte Derivat schon ziemlich rein erhalten werden konnte.

Schliesslich liess ich in alkoholischer Lösung die Einwirkung vor sich gehen und erhielt sofort sowohl der Qualität, wie der Quantität nach so brauchbare Resultate, dass ich diese Darstellungsweise auch bei den folgenden Säuren ohne Weiteres anwandte.

Am einfachsten operirt man in der folgenden Weise: 10 Gramm Phenylbromessigsäure löst man in der 10- bis 15fachen Menge absoluten Alkohols auf, fügt dann 11 bis 12 Gramm Anilin, also etwas mehr, als die nach Gleichung:

$$C_6H_5CH.Br.COOH + 2C_6H_5.NH_2 = C_6H_5.CH.NH.C_6H_5.COOH + C_6H_5.NH_2.HBr$$

berechnete Menge hinzu und lässt diese Mischung 5 bis 6 Stunden am Rückflusskühler im Wasserbade kochen; beim Erkalten erstarrt das Ganze zu einem weissen Brei. Man verdünnt nun am besten, so lange die Masse noch heiss ist, mit viel kaltem Wasser, filtrirt die abgeschiedene krystallinische Säure ab und wäscht mit Wasser etwas nach. Das überschüssige Anilin bleibt in der stets sauer reagirenden Mutterlauge gelöst. Ich habe dieselbe nicht weiter untersucht, doch lässt sich analog

der bei der Phenylglycocolldarstellung aufgefundenen Nebenreaktion auch hier Mandelsäure erwarten.

Zur Reinigung der so erhaltenen Säure wurde dieselbe mehrmals in das Barytsalz umgewandelt, dann wieder ausgefällt und aus Alkohol nach Wasserzusatz auskrystallisirt, dennoch war der Schmelzpunkt weder ein constanter, noch auch ergaben die angestellten Elementaranalysen brauchbare Resultate. Erst nachdem mehr als 6 bis 7 Mal obiges Verfahren wiederholt, und auch absoluter Alkohol mehrmals zur Umkrystallisation verwandt worden war, gelang es mir, eine einigermassen reine Substanz zu erhalten.

Trotzdem liess sich der Schmelzpunkt nicht mit grosser Genauigkeit feststellen, weil die anfangs weisse Säure schon bei niedriger Temperatur, sogar zuweilen schon über conc. Schwefelsäure oder an der Luft, anfängt gelb zu werden, höher erhitzt unter starker Gasentwicklung bei 164—168° C. zu einem mehr oder minder dunkelgelb gefärbten Oele zusammenschmilzt, das dann meistens wieder, namentlich, wenn die Zersetzung nicht zu weit vorgeschritten ist, zu einer gelben wachsartigen Masse wieder erstarrt, die aber dann einen viel niedrigeren Schmelzpunkt aufweist (140—150° C.).

Das beim Schmelzen auftretende Gas ist keine Kohlensäure, wie man leicht vermuthen könnte, sondern vielleicht ein Kohlenwasserstoff. Es riecht nicht gerade hässlich, aber stechend und reizt sehr zu Husten.

Unterwirft man die Säure der Sublimation durch Fliesspapier zwischen zwei Uhrschälchen, so erscheint an dem obern Glase eine wasserhelle, sehr beissend schmeckende Flüssigkeit in kleinen Tröpfchen, die über conc. Schwefelsäure sehr bald erstarrt. In Alkohol oder Aether lässt sich dieselbe leicht lösen; beim Verdunsten krystallisirt wieder eine weisse, blättrige, perlmutterglänzende Masse heraus, die bei 169° ungefähr schmilzt. Dieser Schmelzpunkt sowohl, wie auch einige andere qualitative Versuche, die mit dieser durch Sublimation erhaltenen Substanz angestellt wurden, machen es ziemlich wahrscheinlich, dass wir

es mit reiner Anilinsäure zu thun haben und nicht, wie zuerst angenommen wurde, mit einem durch Zersetzung entstandenen Kohlenwasserstoff.

Für die meisten Elementaranalysen, die von dieser Säure gemacht wurden, namentlich aber für die ersten, wurde die durch längeres Stehen über conc. Schwefelsäure vom hygroscopischen Wasser vollständig befreite Substanz im Liebig'schen Rohre noch getrocknet; da sich jedoch nach dem Stehen über der conc. Säure nur eine ganz geringe Gewichtsabnahme constatiren liess, wurde das Trocknen im Luftbade bei den spätern Analysen unterlassen.

Um nun zu zeigen, wie der Procentgehalt unserer Säure mit der grösseren Reinigung immer mehr dem berechneten näher kommt, führe ich von den zahlreichen Analysen nur drei an, wozu die Substanz aus drei Stadien der Reinigung verwandt wurde; für die letzte Verbrennung war sechsmal oben beschriebenes Reinigungsverfahren ausgeführt worden. Es ergaben

I. 0,1315 Gr. Subst. 0,3441 CO_2 = 71,3% C, 0,082 H_2O = 6,9% H.
II. 0,1501 Gr. » 0,412 CO_2 = 72,9 » C, 0,0841 H_2O = 6,2 » H.
III. 0,2278 Gr. » 0,6170 CO_2 = 73,8 » C, 0,1290 H_2O = 6,2 » H.
IV. 0,2436 Gr. » bei + 9° C. u. 740 mm. Barom. 14 CC. = 6,7% N.

Die Berechnung für die Säure von der Formel

$$C_6H_5 . CH \begin{matrix} -NH\,C_6H_5 \\ -COOH \end{matrix} = C_{14}H_{13}O_2N$$

ergibt:

			Gefunden:			
			I.	II.	III.	IV.
C_{14}	— 168 =	74,1	71,3	72,9	73,8	—
H_{13}	— 13 =	5,7	6,9	6,2	6,2	—
O_2	— 32 =	14,0	—	—	—	—
N	— 14 =	6,2	—	—	—	6,7
	227 —	100,0				

Sämmtliche Verbrennungen waren mit Cu O und vorgelegter reducirter Kupferspirale ausgeführt; die Stickstoffbestimmung nach der oben beschriebenen Dumas'schen Methode.

In reinem Zustande erscheint die Phenylanilidoessigsäure als weisse, perlmutterglänzende Blättchen, die in Wasser nicht, in Alkohol, Aether oder Benzol dagegen leicht löslich sind. Man krystallisirt sie am besten aus Alkohol um, den man nach Lösung der Substanz mit fast kochendem Wasser bis zur eben eintretenden Trübung verdünnt und dann erkalten lässt. Auch aus Benzol erhält man sie gut krystallinisch, besonders schön perlmutterglänzend, während sie in Aether, aus dem sie in strahligen Blättchen krystallisirt, sich leicht gelb oder braun färbt. Andere Lösungsmittel sind die starken Mineralsäuren, von denen jedoch die Salpetersäure schon bei gelindem Erwärmen verharzend einwirkt, ferner die Oxalsäure und Essigsäure, auch Essigsäureanhydrid, endlich die Alkalien und kohlensauren Alkalien, das Ammoniak und Barythydrat.

Da wir es hier mit einer Amidosäure zu thun haben und zwar, wie schon oben erwähnt mit einer solchen, bei der der Säurecharakter stark in den Vordergrund tritt, so bildet sie nicht allein mit einigen Säuren, sondern auch mit den Alkalien, ja sogar mit vielen schweren Metallen Salze, von denen die meisten durch Auflösen der freien Anilidosäure in der betreffenden Säure oder einem kohlensauren Alkali herzustellen sind. Doppelsalze dagegen, die wohl auch hier zu erwarten wären, scheinen ebenfalls, wie bei der Amidosäure, nur in Lösungen zu bestehen, rein oder nur frei konnte keins derselben dargestellt werden.

1) **Salpetersaures Salz:** $C_6H_5.CH\begin{matrix}-NHC_6H_5\\-COOH\end{matrix}.HNO_3$.

Das salpetersaure Salz ist nicht ganz leicht zu erhalten, da Salpetersäure von 1,4 spec. Gewichts direkt, von 1,2 dagegen bei der gelindesten Erwärmung, beim Stehen der Lösung über conc. Schwefelsäure, ja sogar bei gewöhnlicher Zimmertemperatur gelbfärbend und verharzend auf die Anilidosäure einwirkt.

Um trotzdem zum Ziele zu gelangen, wurde die ganz trockene Säure in wenig absolutem Alkohol zu einem milchigen Brei angerührt, dann tropfenweise unter stetem Umrühren

Salpetersäure (1,2 sp. Gw.) zugefügt, bis vollständige Auflösung erfolgt war; die dann sofort durch ein Faltenfilter gegossene Flüssigkeit scheidet nach einiger Zeit das salpetersaure Salz in dünnen, oft bis zu zwei Millimeter langen Nadeln ab. Dieselben wurden durch Filtration von der Mutterlauge und durch Drücken und Ausbreiten auf porösen Thonstücken von dem anhängenden Wasser und der überschüssigen Salpetersäure befreit. Conc. Schwefelsäure darf zur Entwässerung nicht verwandt werden, da dann die anhängende Salpetersäure concentrirt werden und das sonst nur schwach gelbliche Salz braun färben und verharzen würde. Ganz ähnlich ergeht es, wenn man für die conc. Schwefelsäure Kalistücke zur Entwässerung und Entziehung der Salpetersäure anwendet. Weder in wenig noch in viel Wasser ist dieses Salz löslich, es erleidet vielmehr analog den Salzen der Phenylamidosäure eine vollständige Zersetzung; die freie Anilidosäure scheidet sich ab und schwimmt ungelöst in der Flüssigkeit herum, die durch die freie Mineralsäure, also hier Salpetersäure, sauer reagirt. Alkohol dagegen, namentlich absoluter, wirkt vollständig lösend und lässt das Salz auch wieder, wenn auch nicht schön nadelförmig, so doch warzen- und krustenartig herauskrystallisiren.

Eine Elementaranalyse dieses Salzes wies folgende Zahlen auf:

0,2585 Gr. ergaben 55,7% C und 5,2% H.

Berechnet für die Formel

$C_{14}H_{13}NO_2 . HNO_3 = 56\%$ C und 4,7% H.

2) **Salzsaures Salz:** $C_6H_5 . CH\begin{matrix}-NH.C_6H_5\\-COOH\end{matrix} . HCl.$

Die Darstellung dieses Salzes geschah nach dem beim vorigen besprochenen Verfahren, doch musste zum Anrühren der Säure etwas mehr Alkohol verwandt werden. Nach einigen Stunden krystallisirte dann unsere Verbindung in warzen- und krustenförmigen Massen aus, die ebenfalls auf porösen Thonziegeln getrocknet wurden, da auch hier die Salzsäure, wenn auch nicht so energisch, wie die Salpetersäure, zerlegende Wirkungen ausübt.

Mit Wasser erleidet auch dieses Salz die bekannte Zersetzung und auch in Alkohol ist es nicht allzu leicht löslich; ein Versuch, es aus demselben umzukrystallisiren, wollte nicht gelingen.

Zur quantitativen Bestimmung der Salzsäure wurde 0,2233 Gr. mit salpetersaurem Silber gefällt und nach dem gebildeten Chlorsilber 13,6% Salzsäure berechnet, während obige Formel 13,8 verlangt.

3) **Schwefelsaures Salz.**

Auch bei diesem Salze wandte ich mit verschiedenen Abänderungen die bei den vorher beschriebenen angegebene Darstellungsweise an, aber alle Versuche liessen mich meinen Zweck verfehlen.

Beim Verdunsten des Alkohols hinterblieb zwar eine röthlich gefärbte, krustenartige Masse, ähnlich dem salzsauren Salze, die aber, wie eine quantitative Analyse ergab, viel zu wenig Schwefelsäure enthielt. Dasselbe Resultat wurde bei einer nochmaligen Darstellung dieses Produktes erhalten. Erklären lässt sich dieses Verhalten nur so, dass das schwefelsaure Salz in Lösung wohl besteht, dass beim Verdunsten aber neben einer kleinen Menge der gesuchten Verbindung viel freie Anilidosäure ausfällt, während die ihr angehörige Schwefelsäure in Lösung bleibt.

Es wurde dann der Versuch in der Weise modificirt, dass überschüssige Anilidosäuse längere Zeit mit verdünnter Schwefelsäure gekocht wurde, darauf die ungelöst gebliebene Masse nach völligem Erkalten abfiltrirt und das Filtrat zum Verdunsten aufgestellt. Doch auch so konnte nur eine krustenförmige, etwas blaugefärbte Masse erhalten werden, die ebenfalls viel freie Anilidosäure enthielt.

Die Schwefelsäurebestimmungen lieferten von 0,2362 Gr. der nach der ersten Methode hergestellten Substanz 6,5% und von 0,2017 Gr. der nach der zweiten Methode erhaltenen Substanz 6,3% H_2SO_4,

während sich für die Formel $(C_6H_5.CH.NH.C_6H_5.COOH)_2 H_2SO_4$ 12,3% berechnen; für das saure Salz werden sogar 30% verlangt.

Ebensowenig wie dieses gelang es das Oxalsaure und Essigsaure Salz herzustellen. Die auskrystalisirte Masse war bei dem einen ein Gemenge von Oxalsäure und Anilidosäure, bei dem andern nur Anilidosäure.

Wichtiger, zahlreicher und charakteristischer sind die Salze mit Basen, die auch fast sämmtlich mit mehr oder minder guten Eigenschaften sich erhalten lassen.

4. Kaliumsalz.

Freie Anilidosäure wurde in überschüssigem kohlensaurem Kalium gelöst, dann die ganze Flüssigkeit auf dem Wasserbade vollständig zur Trockne eingedampft. Es schied sich hierbei ein öliges Produkt ab, das wohl als die gesuchte Verbindung betrachtet werden darf. Um dieselbe von dem überschüssigen, trocknen kohlensauren Kalium zu trennen, wurde die Masse mit absolutem Alkohol mehrmals ausgezogen. Aus dieser Lösung, die zur vollständigen Reinigung auch noch mit Thierkohle gekocht wurde, schied sich über conc. Schwefelsäure das Kaliumsalz in braunen, strahlig-krystallinischen Massen ab, die jedoch durch nochmaliges Umkrystallisiren zuerst aus Alkohol, dann aus Wasser weder von ihrer schmutzigen Farbe, noch von ihrer talgartigen Beschaffenheit zu befreien waren. Eine Analyse dieses Salzes konnte deshalb auch nicht unternommen werden.

5. Natriumsalz.

Dasselbe, auf obige Weise dargestellt, verhält sich in allen Beziehungen ganz analog dem Kaliumsalz.

6. Baryumsalz. $(C_6H_5.CH.NH.C_6H_5.COO)_2 Ba$.

Das Bariumsalz, wohl das charakteristischste und wichtigste Salz der Phenylanilidoessigsäure, stellt man am besten durch

Auflösen der freien Säure in Barythydrat her. Obwohl sich die Säure darin in der Kälte nicht so leicht löst, muss man doch Erwärmen möglichst vermeiden, da Barythydrat gern eine Zersetzung einleitet, die sich durch den Geruch nach Bittermandelöl deutlich zu erkennen gibt. Am besten gelingt die Lösung, wenn man die Säure mit Wasser zu einem feinen Brei anrührt und dann die Masse mit Barytwasser in einem Kolben längere Zeit schüttelt. In die kalte Flüssigkeit leitet man nun bis zur vollständigen Sättigung Kohlensäure ein, filtrirt den kohlensauren Baryt ab, kocht das Filtrat, um das gebildete saure Baryumsalz zu zerstören, filtrirt wieder und erhält nun beim Eindampfen und Verdunsten über conc. Schwefelsäure das gesuchte Salz in weissen, rosettartigen, strahlenförmigen Massen. Hat man die Verdampfung auf dem Wasserbade zu weit gehen lassen, bis sich braune, häutige Massen auf der Flüssigkeit bilden, so erstarrt häufig die Lösung beim Abkühlen ganz plötzlich zu einem weissen krystallinischen Brei.

In Wasser oder Alkohol gleich leicht löslich, krystallisirt es auch wieder aus beiden in der uns bekannten Krystallform aus; sehr schön erhält man es namentlich, wenn man der Alkohollösung Aether zusetzt und diese Flüssigkeit langsam an der Luft verdunsten lässt.

Zwei Analysen, bei denen zur ersten das breiartig abgeschiedene, zur zweiten das mehrmals aus Wasser umkrystallisirte, strahlige Salz benutzt wurde, ergaben von

I. 0,18 Gr. 0,0692 $BaSO_4$ = 22,6 % Ba.

II. 0,1513 Gr. 0,0551 $BaSO_4$ = 21,4 % Ba.

Für die Formel $(C_6H_5.CH.NH.C_6H_5.SOO)_2Ba$

Berechnet: 23,2 Gefunden: I. 22,6. II. 21,4.

Mit den meisten Metallsalzlösungen bildet das Baryumsalz häufig schön gefärbte Niederschläge, die dann das betreffende Anilidosaure Metallsalz vorstellen und sich meistens durch Schwer- oder gar Unlöslichkeit auszeichnen. So entstehen mit Zink, Kadmium- oder Quecksilbersalzen weisse, flockige Niederschläge mit Eisenchlorid ein hellbrauner, mit Eisenchlorür dagegen

ein weisser, der jedoch sehr bald durch Oxydation in das Oxydsalz übergeht.

7. Silbersalz.

Durch salpetersaures Silber wird das Silbersalz gefällt, ein anfangs weisses, sehr bald aber, namentlich am Lichte sich zersetzendes und dadurch schwarz werdendes Pulver.

8. Kupfersalz.

Ein sehr merkwürdiges Verhalten zeigt das Kupfersalz, ein Verhalten, das auch trotz eingehenderen Studiums nicht ganz aufgeklärt werden konnte. Dasselbe erscheint nämlich in mehreren, namentlich durch Färbung verschiedenen Modificationen; es bildet sich ein mehr oder weniger dunkel oder hell gefärbtes grünes und ein zweites braunes Salz, die ich anfangs durch die Annahme erklären zu können glaubte, dass ich Oxyd- und Oxydulsalz, oder vielleicht auch basische und neutrale Salze unter den Händen hätte. Da die angestellten Analysen jedoch alle ziemlich gleichen Kupfergehalt ergaben, da ferner das grüne Salz durch längeres Trocknen über conc. Schwefelsäure immer mehr die grüne Farbe verlor und brauner wurde, (ganz in das braune Salz konnte ich es auf diese Weise nicht verwandeln) so scheint es mir jetzt wahrscheinlicher, dass sich die Salze nur durch den verschiedenen Wassergehalt unterscheiden, dass das braune gar kein Wasser enthält, das grüne dagegen je nach der Intensität des Grüns mehr oder weniger Wassermoleküle aufzunehmen fähig ist.

Doch auch für diese Hypothese spricht nicht alles, und ich will deshalb in Folgendem kurz die Beobachtungen, die ich in Betreff dieses Salzes gemacht, zusammenstellen.

Fügt man zu Baryumsalz einige Tropfen einer concentrirten, ganz neutralen Lösung von salpetersaurem Kupfer, jedoch so, dass die Baryumlösung im Ueberschuss vorhanden ist, so erhält man einen zeisiggrünen Niederschlag, (an Farbe dem Schweinfurter Grün ähnlich) der in geringem Ueberschuss der

Kupferlösung dunkelgrüner wird. Setzt man noch mehr von letzterer hinzu, so löst sich der Niederschlag, besonders in der Wärme zu einer dunkelgrünen Flüssigkeit wieder auf. Kocht man diese Lösung, zu der man noch Baryumsalzlösung hinzufügen kann, so lange der entstehende Niederschlag in der Wärme noch verschwindet, längere Zeit, so scheidet sich beim Erkalten ein braunes Pulver ab, das ebenfalls Kupfer- und Phenylanilidosäure enthält. Eine zweite Methode, diese braune Verbindung herzustellen, besteht in längerem Kochen des grünen Salzes mit Wasser oder besser noch mit Alkohol.

Das hellgrüne Salz, das in Wasser nicht, nur sehr wenig in Alkohol löslich ist, zeigt sich sehr unbeständig; sobald man es bei 80° C. trocknet oder längere Zeit über conc. Schwefelsäure stehen lässt, verändert es seine Farbe und geht aus dem intensiv grünen Salze allmälig in ein grauliches oder graugrünes Pulver über, das in feuchter Luft oder gar in Wasser sehr bald wieder dunkelgrün wird. Nach noch längerem Stehen im Trockenapparat wird es hellbräunlich und würde wohl so nach und nach ganz in das braune übergehen, wenn man es lange genug immer frischer conc. Schwefelsäure aussetzen könnte. Leider fehlte es mir dazu an Zeit, und musste deshalb auch das noch nicht vollständig von Wasser befreite Salz zur Analyse benutzt werden. Da nun der Procentgehalt des Kupfers mit dem Steigen des Wassergehaltes bei je einem Molekül Wasser nur um wenige Zehntel Procent abnimmt, so wird man leicht einsehn, dass die Waserbestimmungen aus dem Kupfergehalte nur höchst unzuverlässige Resutate geben konnten, ja meistens sogar unmöglich waren.

Ziemlich sicher scheint es dagegen zu sein, dass beim Uebergang des grünen in das graugrüne Salz das grüne ein Molekül Wasser verliert, wie viele jedoch das graugrüne noch abzugeben hat, ehe es sich in das braune verwandelt, kann man nur unsicher aus folgenden Analysen entnehmen.

I. 0,6523 Gr. des grünen Salzes, das über conc. Schwefelsäure vom hygroskopischen Wasser befreit, dann wieder einige

Zeit der Luft im Wagezimmer ausgesetzt gewesen war, verloren im Liebigschen Rohre bis zum Beginn der Zersetzung, d. h. des Schmelzens und Schwarzfärbens, 0,027 Gr. = 4% [1]) = ein Mol. H_2O und ergaben 0,0919 Cu_2S, welches für die 0,6523 Gr. 11,5%, für die getrocknete Substanz dagegen 11,9% Cu. ergibt.

II. 0,306 Gr. des auf die oben beschriebene Weise präparirten Salzes wurden über H_2SO_4 conc. getrocknet, bis das Gewicht nur noch sehr wenig abnahm und die ganze Masse grau geworden war. Der Gewichtsverlust belief sich hier auf 2,8% [2]). An Kupfer wurde gefunden 0,0143 Cu O, berechnet für

1) das ursprüngliche Salz (also für 0,306 Gr.) = 11,6% Cu.
2) das getrocknete Salz = 11,8% Cu.

Berechnet für die Formel:

$Cu(C_{14}H_{12}O_2N)_2 + 0H_2O = 12,3\%\ Cu + 0\%\ H_2O$
$Cu(C_{14}H_{12}O_2N)_2 + 1H_2O = 11,9\%\ Cu + 3,3\%\ H_2O$
$Cu(C_{14}H_{12}O_2N)_2 + 2H_2O = 11,4\%\ Cu + 6,5\%\ H_2O.$

Gefunden: I. 11,5 resp. 11,9 II. 11,6 resp. 11,8.

Das braune Salz verliert beim Trocknen über Schwefelsäure nur sehr wenig an Gewicht, zieht an der Luft lange nicht so energisch Wasser an, als das grüne, und lieferte von

I. 1,1157 Gr. der über H_2SO_4 conc. getrockneten Substanz 0,1703 CuO = 12,2% Cu

II. 0,5587 Gr. 0,0846 CuO = 12,1% Cu

und bestätigt so die Annahme, dass wir es hier mit dem wasserfreien neutralen Kupferoxydsalz zu thun haben.

Bei allen diesen Cu-Analysen wurde die ganze Masse im Platintiegel vorsichtig verkohlt und dann im Sauerstoffstrom über dem Gasgebläse 10—15 Minuten lang geglüht.

---

1) Der etwas zu hohe Wassergehalt lässt sich leicht begreifen, wenn man bedenkt, dass die Substanz hier und da schon begann, sich zu zersetzen.

2) Während des Wägens waren die obersten Schichten der Substanz wieder grün geworden; es mag sich hieraus die Differenz von 0,5% erklären lassen.

Beide Salze das braune sowohl, wie das grüne zersetzen sich im Luftbade oder Trockenrohre sehr leicht; schon bei 70—80° beginnt die Masse zu einem braunen Harz zusammenzuschmelzen, bei etwas höherer Temperatur sublimirt die organische Substanz, ähnlich der freien Säure, während das Kupfer nebst einigen Harz- oder Kohlenprodukten zurückbleibt.

9. Bleisalz.

Ziemlich analog verhält sich das Bleisalz, dessen Darstellungsweise der des Kupfersalzes genau entspricht. Auch hier scheinen mehrere Arten zu existiren, die sich jedoch äusserlich, da sie nämlich weiss sind, nicht unterscheiden lassen. Bei einem Versuche, das Salz aus Alkohol umzukrystallisiren, trat ein Umstand auf, der sehr für obige Hypothese, dass auch hier mehr als eine Salzart vorhanden ist, zu sprechen scheint. Als nämlich der noch etwas nasse Niederschlag mit absolutem Alkohol gekocht wurde, hinterblieb trotz längeren Kochens und und mehrmaligen hinzufügens neuer Mengen Alkohol, eine Quantität des Salzes als eine harzige Masse, die jedoch erkaltet bald wieder krystallinisch fest wurde, zurück. Aus der Lösung fiel dann in der Kälte der andere Theil des Salzes wieder aus, das jedoch jetzt nach völligem Austrocknen sich ebenfalls in Alkohol nicht mehr löste, also wohl in dem Zustand des von vornherein ungelöst gebliebenen übergangen war.

Auch dieses verschiedene Verhalten mag wohl nur auf den grössern oder kleineren Wassergehalt des Salzes zurückzuführen sein; in Betreff des Bleigehaltes nämlich waren die Differenzen bei den einzelnen Analysen wohl nicht gerade unbedeutend, doch entsprachen sie im Allgemeinen deutlich dem neutralen Bleioxydsalz.

Es ergaben

I. 0,2832 Gr. des durch Fällung erh. Salzes 0,100 PbO = 31,3% Pb.
II. 0,2036 Gr. des in Alkohol ungelöst gebl. 0,0789 PbO = 32,8% Pb.
III. 0,5127 Gr. des in Alkohol gelösten 0,187 PbO = 33,6% Pb.

Berechnet für die Formel:

$$[C_{14}H_{12}NO_2]_2Pb = 31{,}5.$$

Worauf der zu grosse Bleigehalt bei den beiden letzten Analysen sich zurückführen lässt, ist nicht einzusehen. Die Bestimmungen sind genau nach dem bei den Kupfersalzen beschriebenen Verfahren ausgeführt.

10. Aethyläther. $C_6H_5.CH.NH.C_6H_3.COO.C_2H_5$.

Da ich von dieser Säure Salze mit Basen, besonders das Silbersalz erhalten hatte, hoffte ich auch vermittelst desselben den Aether herstellen zu können, jedoch alle dahinzielenden Versuche misslangen trotz der verschiedensten Abänderungen in der Darstellungsweise vollständig. Nur harzige, nicht weiter zu reinigende Massen konnten so erhalten werden.

Viel erfreulichere Resultate traten dagegen auf, als ich eine andere, sehr bekannte Darstellungsweise der Aether anwandte. Es wurde nämlich in eine Lösung der freien trockenen Anilidosäure in Alkohol trockenes Salzsäuregas unter Abkühlung bis zur vollständigen Sättigung eingeleitet und dieses Gemisch in fest zugestöpseltem Gefässe 24 Stunden lang sich selbst überlassen. Nachdem darauf der Alkohol und die Salzsäure auf dem Wasserbade grösstentheils abdestillirt war, wurde das blauschwarz gefärbte, ölartige Produkt mit verdünnter kohlensaurer Natriumlösung versetzt, dann die Flüssigkeit abgegossen und der Rückstand sehr genau ausgewaschen. Die so erhaltene krystallinisch, körnige Masse wurde darauf in Alkohol gelöst, filtrirt, etwas eingedampft und zur Krystallisation hingestellt. Schon am anderen Tage hatte sich der Aether in nadelförmigen, gelblichen Krystallen ausgeschieden, die zur vollständigen Reinigung nochmals aus absolutem Alkohol umkrystallisirt wurden.

In derselben Krystallform, doch in viel feineren und längeren Nadeln kann man diesen Aether erhalten, wenn man die alkoholische Lösung desselben mit viel Wasser verdünnt; es scheidet sich dann der Aether schnell milchig ab, wird jedoch bald krystallinisch.

In Wasser ist er unlöslich, desto leichter jedoch in Alkohol oder Benzoläther, woraus er sich ebenfalls in oben beschriebener Form wieder erhalten lässt. Er schmilzt constant bei 83—84° C. zu einem mehr oder weniger gelb gefärbten Oele, das erkaltet wieder erstarrt, jedoch dann je nach der stattgefunden habenden Zersetzung um 10—20° niedriger schmilzt. Eine Elementaranalyse mit CuO und vorgelegte Silberspirale[1]) ergab von 0,2834 Gr. der über H_2SO_4 conc. getrockneten Substanz 0,7862 CO_2 = 75,6 % C, 0,184 H_2O = 7,1 % H.

Mithin ist für ihn wohl die Formel anzunehmen $C_6H_5CH\begin{matrix}-NHC_6H_5\\-COOC_2H_5\end{matrix}$, wonach 75,3 % C und 6,7 % H verlangt werden.

Es verdienen hier nur kurz noch einige Versuche erwähnt zu werden, Versuche, die zwar kein ganz ungünstiges Resultat ergaben, hauptsächlich Zeitmangels halber jedoch nicht eingehender und sorgfältiger studirt werden konnten. Da ja hier die Möglichkeit vorhanden war, die Nitrosoverbindung dieser secundären Amidosäure herzustellen, wurde die freie Anilidosäure der Einwirkung von salpetriger Säure resp. salpetrigsauren Kalis nebst Schwefelsäure ausgesetzt. Hierdurch bildete sich in ganz geringer Menge ein gelbes zähes Harz, das vielleicht die gesuchte Verbindung sein konnte, nach den gewöhnlichen Methoden jedoch nicht zu reinigen oder in eine andere bessere Form zu bringen war.

Phosphorpentachlorid, das bei der früher beschriebenen Amidosäure nur die Bildung von Bittermandelöl veranlasst hatte, scheint hier dagegen ganz normal einzuwirken. Der Geruch dieses Aldehydes konnte nicht beobachtet werden,

---

1) Die Silberspirale, die bei den meisten folgenden Verbrennungen statt des immer neu zu reducirenden Kupfers benutzt wurde, und aus feinem Tressensilber besteht, vereinfacht die Analysen stickstoffhaltiger organischer Körper um ein Bedeutendes und gibt auch meiner Erfahrung gemäss sehr brauchbare Resultate.

dagegen hatte sich ein gelbliches Produkt gebildet, das sich in Alkohol leicht, in kalter Natronlauge aber nicht löste und also sehr gut das gesuchte Chloranhydrid unserer Säure sein kann.

III. Phenylparatoluidoessigsäure.

$$C_6H_5.CH\begin{matrix}-NH.C_6H_4.CH_3\\-COOH.\end{matrix}$$

Wie Anilin zu Toluidin in chemisch naher Beziehung steht, so verhalten sich auch die diesen Basen entsprechenden Säuren, die Anilidosäure zur Toluidosäure; Darstellungsweise und charakteristische Eigenschaften sind bei beiden ganz analog und nur in wenigen Punkten zeigen sich Verschiedenheiten.

Zur Darstellung der Phenylparatoluidoessigsäure lösst man Phenylbromessigsäure in Alkohol auf, setzt dann etwas mehr, als die berechnete Menge Paratoluidin hinzu und lässt mehrere Stunden lang dieses Gemisch am Rückflusskühler kochen. Man giesst darauf die gelblich gefärbte Lösung am besten in lauwarmes Wasser, lässt erkalten und erhält so die Säure in weissen, flockigen Massen.

Zur weitern Reinigung verwandelt man sie in das Baryumsalz, fällt sie daraus durch Essigsäure, löst sie in Alkohol auf, giesst zur Lösung lauwarmes Wasser, bis sie sich trübt und wiederholt dieses ganze Verfahren mehrere Male.

Beim Schütteln oder auch Erwärmen mit Barythydrat bleibt ein Theil dieser Toluidosäure ungelöst und scheidet sich in Gestalt eines gelben, flüssigen Harzes aus. Kocht man dasselbe längere Zeit mit Salzsäure, so wird es grösstentheils aufgelöst und man kann durch Fällen mit Ammoniak die Toluidosäure, wenn auch nicht in ganz reinem Zustande, wieder daraus gewinnen.

Die nach obigem Verfahren nun dargestellte und gereinigte Säure ist ein weisses, blättriges Pulver, das sich in Wasser nicht, in Aether oder Benzol nur zum Theil, in Alkohol dagegen vollständig, jedoch auch nicht so ganz leicht, löst. Aus letzterem

kann sie dann sowohl direkt, als auch durch Wasserzusatz umkrystallisirt werden.

Da auch hier wieder, gerade wie bei der Anilidosäure beim Schmelzen eine Zersetzung unter Gasentwicklung eintritt, so lässt sich ebenfalls nur sehr schwierig ein constanter Schmelzpunkt auffinden. Bei 146° beginnen die obersten Schichten zusammenzusintern, was ungefähr bis 167° fortgeht. Dann sieht die ganze Masse wie ein gelbliches Wachs aus und jetzt erst beginnt die Substanz zu einem gelben Oele zu schmelzen, während die sich entwickelnden Gasblasen die einzelnen Schichten in die Höhe treiben. Demnach lässt sich der Schmelzpunkt ungefähr auf 167 — 170° feststellen. Beim Sublimiren verhält sich die Toluidosäure, wie die Anilidosäure.

Elementaranalysen mit Cu O und Silberspirale ausgeführt ergaben folgende Daten.

I. 0,3408 Gr. Substanz lieferten bei 742 mm. Barometerstand und 7,5° C. 18 CC. = 6,2% N.

II. 0,4723 Gr. Subst. 1,141 CO_2 = 66% C, 0,262 H_2O = 6,1% H.

III. 0,0636 » » 0,1737 CO_2 = 74,5% C, 0,0420 H_2O = 7,2% H.

IV. 0,2436 » » 0,6644 CO_2 = 74,4% C, 0,1566 H_2O = 7,1% H.

V. 0,1609 » » 0,444 CO_2 = 75,2% C, 0,101 H_2O = 6,9% H.

Berechnet für die Formel:		Gefunden:			
$C_{15}H_{15}NO_2$	I.	II.	III.	IV.	V.
C_{15} — 180 = 74,9	—	66,0	74,5	74,4	75,2
H_{15} — 15 = 6,2	—	6,1	7,2	7,1	6,9
N — 14 = 5,8	6,2	—	—	—	—
O_2 — 32 = 13,1	—	—	—	—	—
241 = 100,0					

Bei Analyse II. war die Substanz mit einem spiralförmig gebogenen Draht in der Verbrennungsröhre gemischt worden, während sie bei den späteren Analysen in einem Mischungsröhrchen viel inniger gemengt worden war und deshalb wohl die bessern Resultate gegeben hat.

Gegen Säuren und Basen zeigt die Paratoluidosäure ganz analoges Verhalten, wie die früher besprochene Anilidosäure;

auch sie löst sich in den meisten Mineralsäuren auf und bildet mit ihnen Salze, mit Salpetersäure verharzt sie beim Erwärmen, mit Salzsäure entwickelt sie Bittermandelölgeruch.

Ebenso ist sie in Alkalien, kohlensauren Alkalien, Barythydrat etc. löslich und lässt auch mit diesen Salze entstehen.

1. Salpetersaure Salze.

Das salpetersaure Salz kann man am besten auf die oben bei der salpetersauren Anilidosäure besprochenen Darstellungsweise erhalten; es krystallisirt jedoch nicht so schön und leicht, als dieses aus der Alkohollösung heraus. Die gelblich gefärbte, aus einem Filz von feinen Nadeln bestehende Masse, in der man es so erhält, wird feucht über conc. Schwefelsäure gestellt leicht braun und zersetzt sich. In Wasser ist das trockene Salz nicht, leicht dagegen in Alkohol löslich.

2. Salzsaure Salz: $C_6 H_5 CH . NH C_7 H_7 . COOH . HCl$.

Zur Darstellung dieses Salzes löst man die freie Säure in verdünnter Salzsäure auf und lässt die Lösung verdunsten. Häufig schon beim Erkalten immer aber nach einigem Stehen über Schwefelsäure scheiden sich wasserhelle, je nach der Concentration der Lösung kaum sichtbare bis zu 2 mm. grosse Krystalle ab, die dem orthorhombischen System angehören. Es sind spitze Octaeder, auf denen ein stumpfes oben aufsitzt.

In absolutem Alkohol ist dieses Salz leicht löslich und kann auch wieder krystallinisch daraus erhalten werden, Wasser dagegen zerlegt es schon in der Kälte in seine beiden Componenten, während die Krystalle ihre äussere Form beibehalten und nur die weisse Farbe der Toluidosäure annehmen.

Zur Bestimmung der Salzsäure wurde das über Kalistücke getrocknete Salz in Alkohol gelöst und mit salpetersaurem Silber gefällt; es wurde so von:

0,2974 Gr. 0,152 Ag Cl = 13 % H Cl

erhalten, entsprechend obiger Formel, nach der sich 13,18 % H Cl berechnen lassen.

3. Schwefelsaure Salz.

Auch dieses Derivat scheint wie das entsprechende der vorherbeschriebenen Säure in reinem Zustande nicht darstellbar zu sein. Trotz der verschiedensten Versuche erhielt ich immer ein Produkt, das viel weniger Schwefelsäure ergab, als das neutrale oder saure Salz verlangt. So lieferten z. B.

0,5417 Gr. der trockenen krustenförmigen Masse 0,087 $BaSO_4$ = 6,8 % H_2SO_4,

während das neutrale aus 17 % H_2SO_4 besteht.

Von Salzen mit Basen wurden dargestellt das

4. Kaliumsalz

nach der schon oben, bei dem Kaliumsalz der Anilinsäure, näher beschriebenen Methode. Aus Alkohollösung hinterblieb es beim Verdunsten als weisse, flockige Masse, ähnlich krystallinischen Schneeflocken. Zusatz von Wasser zur Lösung dieser Flocken in Alkohol bewirkte einen weissen Niederschlag, dessen Schmelzpunkt ungefähr zwischen 164 und 160° C. lag, weshalb ich den Niederschlag für freie Toluidosäure ansehn zu dürfen glaubte. Dieses Verhalten liess anfangs die Vermuthung aufkommen, dass sich hier gar kein Salz gebildet, oder auch, dass sich dasselbe wohl gebildet habe, aber durch Wasserzusatz wieder zerlegt worden sei. Da sich aber im Filtrat immer noch Toluidosäure vorfand und nach Eindampfen desselben und Lösen des Rückstandes in Alkohol eine braune, strahlige, krystallinische Masse beim Verdunsten sich ausschied, welche Kaliumflammen-Reaction zeigte und ebenfalls Toluidosäure enthielt, so dürfen wir wohl mit Recht annehmen, dass dennoch ein Phenyltoluidoessigsaures Kalium existirt und wenn auch nicht in gutem Zustande, so doch hergestellt werden kann, dass ferner die durch Wasserzusatz sich ausscheidende freie Säure wohl nur mechanisch in dem überschüssigem kohlensaurem Kalium gelöst gewesen und als solche dann mit in die

Alkohollösung übergegangen, aber nicht durch Zersetzung des Kaliumsalzes entstanden sei.

Eine Analyse musste natürlich, da das Salz, wie oben erwähnt, noch sehr unrein war, schlechte Resultate liefern und ist deshalb ganz unterlassen worden.

5. Baryumsalz.

Das Baryumsalz wurde durch Schütteln und gelindes Erwärmen der freien Toluidosäure mit wässrigem Barythydrat und Einleiten von Kohlensäure hergestellt, konnte jedoch auf keine Weise in krystallinischem Zustande, wie das der Anilidosäure, erhalten werden. Sowohl über Schwefelsäure, als auch beim langsamen Eindampfen schied sich dasselbe in häutigen, braunen Krusten und am Boden des Gefässes in dunkelbraunen Oeltropfen ab, die erkaltet krystallinisch körnig erstarrten. Aus Alkohol, in dem es sich ziemlich leicht löst, konnte es nicht umkrystallisirt werden, ebensowenig aus einer Mischung von Alkohol und Aether, die doch beim Anilidoessigsauren Baryum so treffliche Dienste geleistet hatte.

Trotz dieser schlechten Eigenschaften ist dieses Salz eine der wichtigern Verbindungen der Toluidosäure, da es sowohl zur Reinigung derselben, als auch zur Darstellung der andern Metallsalze fast absolut nothwendig ist.

Diese letzteren finden wir nun hier gerade zahlreich vertreten, mit fast denselben Eigenschaften versehen, als die analogen der Anilidosäure, doch sind im Allgemeinen die Löslichkeitsverhältnisse hier bessere. Hervorgehoben zu werden verdient vielleicht nur das

6. Kupfersalz.

Durch Fällung mit salpetersaurem Kupfer dargestellt unterscheidet sich dasselbe nur in wenigen Punkten von dem der Anilido-Säure. Charakteristisch für dasselbe ist der Umstand, dass es sich leicht in absolutem Alkohol löst und beim Verdunsten desselben sich wieder in grünen Krusten abscheidet.

Auch von ihm existiren mehrere verschieden grün gefärbte Varietäten, die sämmtlich durch Wasserentziehung über conc. Schwefelsäure eine braune Farbe annehmen, die sich gar nicht mehr so sehr viel von derjenigen des neutralen, wasserfreien, braunen Salzes unterscheidet.

Im Ueberschuss der Kupferlösung ist es ebenfalls vollständig löslich, scheidet sich auch trotz längeren Kochens nicht als braunes, sondern wieder als grünes Salz daraus ab. Auch gelingt es nicht, das braune Salz zu erhalten, wenn man das grüne längere Zeit mit Wasser oder Alkohol erhitzt, immer resultirt so das grüne wieder. Die einzige Darstellungsweise des wasserfreien braunen Salzes entdeckte ich zufällig, als ich zu einer heissen Auflösung des grünen in Alkohol Wasser zufügte. Verdünnt man nämlich eine Alkoholauflösung, bis sich das grüne Salz stark wieder abscheidet und kocht dieses Gemisch einige Stunden lang, so erhält man die braune Verbindung, die allerdings immer noch gemengt ist mit Partikelchen des grünen. Obwohl ich mehrmals den Versuch wiederholte, erhielt ich doch nie eine reine Substanz, sondern immer nur dieses Gemisch.

Zur Wasser und Kupferbestimmung des grünen Salzes wurde dasselbe, um es vom hygroskopischen Wasser zu befreien, eine Zeitlang getrocknet, bis es anfing graugrünlich zu werden, dann einen Tag der Luft ausgesetzt, wodurch es sich wieder in das hellgrüne resp. zeisiggrüne Salz verwandelte.

0,2856 Gr. der so behandelten Substanz verloren nun nach mehrwöchentlichem Stehen über conc. Schwefelsäure beim Uebergang in das graugrünliche Salz 0,0292 Gr. = 10,2 % oder ungefähr 3 Moleküle Wasser. Doch hiermit war die Wasserentziehung noch nicht beendet, das Gewicht des Tiegels nahm jede 2 bis 3 Tage circa 0,0003 Gr. ab. Da es aber an Zeit gebrach, diese Einwirkung der Schwefelsäure noch länger zu verfolgen, wurde zur Analyse geschritten, und zu dem Zweck der Tiegel anfangs gelinde erhitzt, darauf im Sauerstoffstrom

über dem Gasgebläse heftig geglüht. Die oben erwähnten 0,2856 Gr. ergaben so 0,029 CuO = 9,35% Cu.

Berechnet für die Formel:

$\left[C_6H_5.CH\begin{matrix}NH.C_6H_4.CH_3\\COO.\end{matrix}\right]_2Cu$ = 11,66% Cu.

» » + $2H_2O$ = 6,24% aqu. + 10,94 »
» » + 3 » = 9,04 » + 10,61 »
» » + 4 » = 11,69 » + 10,30 »
» » + 5 » = 14,19 » + 10,00 »
» » + 6 » = 16,58 » + 9,73 »
» » + 7 » = 18,82 » + 9,47 »
» » + 8 » = 20,92 » + 9,28 »

Gefunden: 9,35 Cu, was also einem Wassergehalt von 7 bis 8 Molekülen entspricht.

Das braune Kupfersalz ergab trotz längern Trocknens keinen Wasserverlust, ganz analog dem der Anilidosäure und lieferte von:

0,229 Gr., im Sauerstoffstrom über dem Gasgebläse geglüht, 0,0342 CuO = 11,6% Cu.

Für das wasserfreie neutrale Oxydsalz berechnen sich, wie die Tabelle zeigt, 11,66 Cu.

7. **Bleisalz.** Der ganze Unterschied zwischen diesem und dem entsprechenden der Anilidosäure beruht in der vollständigen Löslichkeit desselben in Alkohol, was ja bei jenem nicht möglich war.

8. **Aethyläther:** $C_6H_5.CH.\begin{matrix}—NH.C_4H_4CH_3\\—COO.C_2H_5.\end{matrix}$

Der Aethylaether wurde ganz nach dem beim Aethyläther der Anilidosäure beschriebenen Verfahren hergestellt. Aus Alkohol mehrmals umkrystallisirt, erscheint er in gelblich gefärbten, langen Prismen, die den Schmelzpunkt 89—90° C. aufweisen.

Eine Elementaranalyse der getrockneten Substanz, die mit CuO und Silberspirale verbrannt wurde, ergab von 0,2106 Gr. 0,587 CO_2 = 76,0% C und 0,1404 H_2O = 7,4% H.

Berechnet für die Formel des Aethers

$C_{17}H_{19}NO_2$		Gefunden:
C — 204	= 75,8	76,0
H — 19	= 7,06	7,4
N — 14	= 5,2	—
O — 32	= 11,9	—
269	= 99,96	

9. Die Wirkung, die Phosphorpentachlorid auf die Toluidosäure ausübt, ist ganz dieselbe, wie bei der Anilidoessigsäure und wurde sie ebenfalls nach einem vorläufigen kleinen Versuch nicht genauer studirt.

IV. Phenylorthotoluidoessigsäure.

$$C_6H_5.CH\begin{matrix}-NH.C_6H_4.CH_3\\-COOH.\end{matrix}$$

Wie bekannt sind die drei verschiedenen Toluidine ihrer nahen Verwandtschaft halber, wie die meisten isomeren Verbindungen nur wenig von einander verschieden. Um nun zu untersuchen, ob auch die diesen Toluidinen entsprechenden Säuren analoge Beziehungen aufweisen oder sich vielleicht wesentlich unterscheiden, wurde auch noch die Orthotoluidosäure hergestellt und, wenn auch meistens nur qualitativ, eingehend untersucht. Wie zu erwarten war, zeigte sie sich denn auch der vorigen sehr ähnlich, hatte jedoch auch wieder einige Besonderheiten, die sie jener gegenüber wieder deutlich charakterisiren, hauptsächlich gewahrt man dieses beim Kupfersalz und beim Aethyläther, wie es weiter unten näher erörtert werden wird.

Die Darstellung war natürlich ganz die der Parasäure; auch trat hier beim Auflösen in Baryt die Harzbildung auf und konnte ebenfalls auf keine Weise ganz vermieden werden. Nachdem die Säure auf die bekannte Weise, durch mehrmalige Umwandlung in das Baryumsalz, Ausfällen mit Essigsäure und Umkrystallisiren aus verdünntem Alkohol, gereinigt ist, erscheint

sie in Gestalt von schneeweissen, perlmutterglänzenden Schüppchen oder Blättchen, die in Wasser fast nicht, in Alkohol oder Aether dagegen leicht löslich sind.

Bei 140° C. beginnt diese Säure von oben her zusammenzusintern und schmilzt ebenfalls unter Gasentwicklung bei 142—144° zu einem Oel, das erstarrt einen viel niedrigeren Schmelzpunkt zeigt.

Zur Feststellung der empirischen Formel wurden zwei Elementaranalysen mit Cu O und Silberspirale gemacht und so der Kohlenstoff- und Wasserstoffgehalt bestimmt; durch Schmelzen mit Kali war schon qualitativ nachgewiesen, dass Stickstoff vorhanden war, und wurde deshalb eine Stickstoffanalyse für überflüssig gehalten.

I. 0,2229 Gr. ergaben 0,611 CO_2 = 75,4% C, 0,1314 H_2O = 6,5% H.
II. 0,2457 Gr. » 0,6765 CO_2 = 75 % C, 0,1509 H_2O = 6,8% H.

Für die Formel: $C_6H_5.CH.NH.C_6H_5.CH_3.COOH$

Berechnet:		Gefunden:	
		I.	II.
C_{15} — 180 =	74,9	75,4	75,0
H_{15} — 15 =	6,2	6,5	6,8.

Das Verhalten gegen Säuren und Basen ist bei der Orthotoluidosäure fast gar nicht von dem der beiden vorher beschriebenen Säuren verschieden, doch zeigen einige Salze, namentlich wiederum das Kupfersalz und auch der Aether einige Abweichungen.

Das salpetersaure und das salzsaure Salz lassen sich am besten entsprechend den mineralsauren Anilidosäuresalzen herstellen; die geringe Löslichkeit des salzsauren Salzes der Parasäure zeigt das analoge orthosaure Salz nicht, im Gegentheil, fast sämmtliche Salze der Orthosäure sind so leicht löslich, dass ihre Darstellung nicht unbedeutende Schwierigkeiten veranlasst, dass z. B., wenn die erforderlichen Bedingungen nicht ganz genau eingehalten werden, die ganze Alkohollösung, in der das Salz sich befindet, zu einem zähen unkrystallinischen Brei austrocknet.

Von den Salzen mit Basen wurden die mit Alkalien gar nicht genauer untersucht, da sie ihrer leichten Verharzung wegen noch schlechtere Eigenschaften, als die entsprechenden der andern Säuren haben mussten.

Das Baryumsalz, durch Auflösen der Säure in Baryt und Einleiten von Kohlensäure hergestellt, lässt sich ganz wie das der Parasäure auf keine Weise in einen krystallinischen Zustand umwandeln. Nur in Häuten oder zähen Krusten erschien es beim Eindampfen oder Stehen über conc. Schwefelsäure. Durch Zusatz von salpetersaurem Kupferoxd erhält man das

Kupfersalz

als zeisiggrünen Niederschlag, der beim Auswaschen mit Wasser leicht eine dunkelgrüne Farbe annimmt. Im Ueberschuss der Kupferlösung, ebenso in Alkohol ist es namentlich in der Wärme leicht löslich, scheidet sich, wenn auch längere Zeit gekocht, als grünes Pulver wieder aus. Auch durch Kochen mit verdünntem Alkohol oder mit Wasser, worin es nur sehr wenig löslich ist, lässt sich auf keine Weise das braune Salz darstellen. Die Temperatur eines Wasserbades, also circa 100° C., erträgt es ohne alle Zersetzung, aber auch ohne alle Gewichtsabnahme, d. h. ohne Wasserverlust; höher erhitzt, schmilzt es zu einer braunen, harzartigen Masse, die erkaltet wieder erstarrt. Auch durch längeres Stehen über conc. Schwefelsäure konnte ein Wasserverlust oder eine Entfärbung nicht beobachtet werden, und scheint daher dieses Salz entweder auch im wasserfreien Zustande grün zu sein oder, was wohl wahrscheinlicher ist, das Wasser so fest gebunden zu halten, dass es erst bei gleichzeitiger Zersetzung des Salzes (also bei 148°) von ihm zu trennen ist.

I. Zur Kupfer- und Wasserbestimmung wurde das lufttrockene Salz über Schwefelsäure gestellt, wodurch nach mehrtägigem Stehen 0,3934 Gr. nur 0,0004 Gr. verloren hatten, dann im Sauerstoffstrom über dem Gebläse geglüht. Es ergaben 0,393 Gr. = 0,0488 Cu O = 9,9 Cu.

II. 0,1588 Gr. in Salzsäure gelöst und mit Schwefelwasserstoff gefällt, dann im Wasserstoffstrom geglüht, ergaben 0,0187 Cu_2S = 9,6 Cu.

Vergleicht man diese Zahlen 9,9 und 9,6 mit der oben (S. 41) angeführten Tabelle, so ergibt sich für dieses Salz ungefähr ein Wassergehalt von 4 bis 5 Molekülen.

Aethyläther.

Charakteristisch für die Orthosäure ist endlich noch der Aethyläther, der auf die bekannte Weise roh darzustellen ist. Er bildet dann nach Verdampfung des Alkohols und der Salzsäure einen bläulichen, ölartigen Körper, der weder durch kohlensaures Natrium, noch durch Auswaschen mit Wasser in einen andern Zustand übergehen wollte. Er wurde deshalb in Alkohol aufgelöst, was schon in der Kälte mit grösster Leichtigkeit vor sich geht, und wie bei den frühern Aethern die Lösung stark eingedampft. Doch vergebens; krystallinisch schied er sich auch so nicht ab. Wurde Wasser zur Alkohollösung hinzugefügt, bis diese sich eben trübte, so setzte sich an den Wänden des Gefässes der Aether wieder harzförmig ab. Als ich diesen Versuch mehrmals im Kleinen unter verschiedenen Bedingungen wiederholte, schied sich immer sofort das Harz ab, einmal jedoch fand ich auch in der darüber stehenden trüben Flüssigkeit helle, tafelartige Krystalle, die wohl jedenfalls als der gesuchte Aether betrachtet werden dürfen. Leider gelang es nicht, dieses Resultat nochmals zu erlangen und so musste deshalb auf eine Analyse dieses interessanten Körpers verzichtet werden.

Curriculum vitae.

Oscar Fr. Stoeckenius wurde den 17. Februar 1854 im Kloster St. Georg bei Homberg geboren, wo sein Vater Oberförster war. Den ersten Schulunterricht erhielt derselbe in der Stadtschule zu Homberg, später in der dortigen Rektorschule. Nach seiner Confirmation besuchte er das Gymnasium zu Cassel, worauf er nach daselbst bestandenem Maturitätsexamen auf den Hochschulen Marburg und Leipzig Chemie, Naturwissenschaften und Mathematik studirte.